

JP6345893A 19941220 POROUS FILM OR SHEET Assignee/Applicant: MITSUBISHI
CHEM IND **Inventor(s)** : FUJII TOSHIO ; HANDA KEISHIN ; NAKANISHI HIROSHI ;
WATANABE YASUYOSHI ; USAMI YASUSHI **Priority (No,Kind,Date)** : JP13754593 A
19930608 X **Application(No,Kind,Date)**: JP13754593 A 19930608 **IPC:** 5C 08J 9/26 A
Language of Document: NotAvailable **Abstract:**

PURPOSE: To prepare a polyethylene porous film or sheet excellent in mechanical strength.

CONSTITUTION: This porous film or sheet is obtained by forming a film or sheet from a composition comprising an ultrahigh mol.wt. polyethylene having a viscosity-average mol.wt. of ≥ 800000 , a polyolefin having a viscosity-average mol.wt. of ≤ 600000 , and a plasticizer, and subsequently extracting and eliminating the plasticizer.

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-345893

(43)公開日 平成6年(1994)12月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/26	1 0 2	7310-4F		
	C E S	7310-4F		
// C 0 8 L 23/06	L C D			
C 0 8 L 23:00		7107-4J		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-137545

(22)出願日 平成5年(1993)6月8日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 藤井 敏雄

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72)発明者 半田 敏信

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72)発明者 中西 弘志

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔性フィルムまたはシート

(57)【要約】

【目的】 機械的強度に優れたポリエチレン製多孔質フィルム又はシートを提供する。

【構成】 粘度平均分子量80万以上の超高分子量ポリエチレンと、粘度平均分子量60万以下のポリオレフィンと、可塑剤とを含有する組成物からフィルム又はシートを成形し、次いで可塑剤を抽出除去して得られるもの。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量80万以上の超高分子量ポリエチレンと、粘度平均分子量60万以下のポリオレフィンと、可塑剤とを含有する樹脂組成物からフィルムまたはシートを形成した後、該フィルムまたはシートから可塑剤を除去して得られる多孔性フィルムまたはシート。

【請求項2】 粘度平均分子量80万以上の超高分子量ポリエチレン（A樹脂）と粘度平均分子量60万以下のポリオレフィン（B樹脂）との使用割合が、A樹脂60～99重量%およびB樹脂1～40重量%である請求項1に記載の多孔性フィルムまたはシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、バッテリー・セパレーター、精密濾過膜などの分離膜、透気性ジャンパーなどの衣料品、オムツ、生理用品などの衛生用品等として有用な多孔性フィルムまたはシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】多孔性フィルム或いはシートは、従来より各種用途に広く使用されている。例えば、バッテリー・セパレーターとして使用するための多孔性フィルムまたはシートは、一般に、超高分子量ポリエチレンおよび可塑剤を含有する樹脂組成物から、一旦、フィルムまたはシートを溶融押出成形して製造し、次いで、フィルムまたはシートに含まれる可塑剤をイソプロパノール、エタノール、ヘキサンなどの有機溶媒で溶解除去した後、ロール延伸機、テンター横延伸機などの延伸機で延伸することによって機械的強度を向上させたフィルムを製造していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のように超高分子量ポリエチレンのみから形成された多孔性フィルムまたはシートは、その機械的強度に限界があり、例えば、セパレーターとしてバッテリーに組み込む作業の際や、包装材として用いる場合に機械で取扱う場合等においてフィルムまたはシートが破膜するという問題があり、フィルムまたはシートの機械的強度の向上が望まれていた。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、機械的強度のより向上したフィルムまたはシートを得るために、超高分子量ポリエチレンと特定分子量以下のポリオレフィンに対する可塑剤の浸透量の差に着目し、鋭意検討した結果、超高分子量ポリエチレンと特定分子量以下のポリオレフィンとを併用して得られる多孔性フィルムまたはシートは、特に、面強度に優れていることを知得し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明の要旨は、粘度平均分子量80万以上の超高分子量ポリエチレンと、粘度平均分子量

60万以下のポリオレフィンと、可塑剤とを含有する樹脂組成物からフィルムまたはシートを形成した後、該フィルムまたはシートから可塑剤を除去して得られる多孔性フィルムまたはシートに存する。以下本発明を説明する。

【0006】本発明の多孔性フィルムまたはシートを形成するための樹脂組成物は、少なくとも粘度平均分子量80万以上の超高分子量ポリエチレン（A樹脂）と粘度平均分子量60万以下のポリオレフィン（B樹脂）および可塑剤を含有する。本発明で使用する超高分子量ポリエチレンとしては、粘度平均分子量（以下単に「分子量」という。）が80万以上、特に、分子量が150万～350万の直鎖状のポリエチレンが好適である。分子量が80万より小さいと得られるフィルムまたはシートの機械的強度が不十分となる。

【0007】分子量60万以下のポリオレフィン（以下、「低分子量ポリオレフィン」という。）としては、超高分子量ポリエチレンと比較して後述の可塑剤の浸透量の少ないポリオレフィンの単独重合体、ブロック共重合体、ランダム共重合体などが挙げられる。

【0008】具体的には、例えば、分子量が60万以下、好ましくは、2万～55万のポリエチレンやポリプロピレン、エチレンと他のオレフィン（炭素数2～6）との共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン-ジエン類（ジエン類としては、例えば、ジビニルベンゼン、1，4-シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン）のターポリマーなどが挙げられる。好ましくは、結晶性のポリオレフィン、特に、直鎖状のポリエチレン、ポリプロピレンが好適である。これら低分子量ポリオレフィンは1種類以上使用することができる。分子量が60万以上のポリオレフィンを用いると、可塑剤が吸収されてしまい強度の向上が望めず、分子量が2万未満のものでは脆くなりすぎ、強度の向上が望めない。

【0009】超高分子量ポリエチレンと低分子量ポリオレフィンとの使用割合は、通常、超高分子量ポリエチレンが60～99重量%、好ましくは、70～98重量%で、低分子量ポリオレフィンが1～40重量%、好ましくは、2～30重量%の範囲から選択される。低分子量ポリオレフィンの使用割合があまり多過ぎると分散不良を起し、少な過ぎると強度の向上は望めない機械的強度の向上したフィルムまたはシートを得ることができない。

【0010】可塑剤としては、超高分子量ポリエチレンとの相溶性がよく、溶融混練や成形時に蒸発しないような、例えば、超高分子量ポリエチレンの溶融温度より高い沸点を有するものであって抽出時の温度（40～100℃程度）以下の融点を有するものが好ましい。具体的には、例えば、常温で固体であるパラフィンワックス、

或いは、ステアリルアルコール、セリルアルコールなどの高級脂肪族アルコール、常温で液体のn-デカン、n-ドデカン等のn-アルカン、流動パラフィン、灯油などを挙げるができる。

【0011】可塑剤のマトリックス樹脂への相溶性の良、不良は160～200℃における、この2つの成分の熔融混練体が安定的に熔融押出できる程度の均一分散系であるか否かで分かれる。具体的にはフローテスターで該熔融混練体の見掛け粘度を多数測定した場合、その振れ幅が30%以下、好ましくは10%以下に収まる程度の安定した流動性を有するものを相溶性が良いとする。

【0012】超高分子量ポリエチレンと低分子量ポリオレフィンから成る樹脂成分に対して可塑剤の使用割合は、通常、樹脂成分が5～60重量%、好ましくは、10～50重量%で、可塑剤が40～95重量%、好ましくは、90～50重量%の範囲から選ばれる。可塑剤40重量%未満では押出成形性が悪く、95重量%以上では生産効率が悪くなる。

【0013】また、本発明の樹脂組成物には、公知の各種添加剤、例えば、酸化防止剤などを樹脂組成物中、0.01～5重量%程度併用してもよい。上記樹脂組成物の各成分は、公知の一軸または二軸の押出機で均一に混練し、熔融押出成形する。押出量、押出安定性の点から二軸の押出機が好適に使用される。熔融押出成形は、通常、140～240℃の温度で行い、5～50μm或いは50～300μmの厚さでフィルム状或いはシート状に押し出す。冷却後、可塑剤を除去することによりフィルムまたはシートを多孔化する。

【0014】可塑剤の除去方法としては、フィルムまたはシート中の可塑剤をイソプロパノール、エタノール、ヘキサンなどの有機溶媒で溶解し、溶媒置換により抽出除去する、所謂、公知の有機溶媒法によって行うことができる。可塑剤の除去は、成形体を、水と有機溶媒との混合溶液で処理することによって行なっても良い。このような混合溶液は、可塑剤を多量に溶解することはないが、樹脂中に分散された可塑剤とマトリックス樹脂との界面に浸透し、可塑剤を剥離するように成形体から抽出することとなる。このような現象は思いもかけなかったものである。水と有機溶媒との混合物としては、その割合を適宜決めることができるが、この混合液の引火点を水の沸点以上となるように混合割合を決めれば作業の安全性は増す。また、この混合液の100℃以下での可塑剤の溶解量が5重量%以下となるように混合割合を決めれば後で可塑剤の回収が容易となる。

【0015】このような混合液を用いる場合、多孔化された成形体を、100℃以下で可塑剤の融点以上、好ましくは、40～100℃、特に、60～80℃に保持された上記混合溶液に浸漬することにより可塑剤を抽出すれば良い。温度が低すぎると抽出効率が悪く、高すぎる

と発火等の危険が増す。水と有機溶媒とからなり100℃以下での可塑剤の溶解量が5重量%以下であるような混合溶液としては、例えば、N-2-メチルピロリドン、2-ピロリドンなどのピロリドン類、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類等と水とを混合して得られる混合溶液が挙げられる。特に、N-2-メチルピロリドン、2-ピロリドンなどのピロリドン類と水との混合溶液を好適に使用することができる。

【0016】100℃以下での可塑剤の溶解量が5重量%以下であるような混合溶液を得るための有機溶媒と水との混合割合は、使用する有機溶媒および可塑剤の種類、処理温度によって異なるので、予め使用する溶媒および化合物毎に水との各種混合溶液を作成して処理温度における可塑剤の溶解量が5重量%以下、好ましくは、1重量%以下となるような混合割合を求めておく。

【0017】例えば、有機溶媒としてN-2-メチルピロリドンを使用し、可塑剤としてステアリルアルコールを使用する場合、処理温度が70℃においては、N-2-メチルピロリドン82重量%以下と水18重量%以上とを混合することによって、ステアリルアルコールの溶解量が0.5重量%の混合溶液を得ることができる。混合物の引火点を水の沸点以上とする場合の割合は、例えばN-2-メチルピロリドンと水の場合、水を13重量%以上用いれば良い。

【0018】N-2-メチルピロリドンの割合が80重量%以下になると可塑剤の溶解量はほとんど0に近づくが、上述した剥離による成形体からの抽出は充分効果的に行なわれる。本発明においては、N-2-メチルピロリドン5～87重量%、好ましくは、60～82重量%と水95～13重量%、好ましくは、40～18重量%の割合で混合した混合溶液が好適に使用できる。

【0019】浸漬処理は、上記混合溶液中で、通常、10秒以上、好ましくは、30秒～30分程度行えばよい。超音波或いは攪拌などの機械的な振動を加えることにより除去効率を向上させることができる。超音波処理を行う場合は、通常、周波数が10kHz以上、好ましくは、20～60kHz、単位水量当たりの超音波出力が2W/リットル以上、好ましくは、10W/リットル以上、特に、15～50W/リットルで、5秒以上、好ましくは、20秒～30分の条件で行うことができる。

【0020】また、攪拌処理を行う場合は、通常、単位体積当たりの攪拌所要動力が5W/m³以上、好ましくは、40～2,200W/m³で、5秒以上、好ましくは、20秒～30分の条件で行うことができる。処理液として上記のような可塑剤に対して貧溶媒である混合溶液を使用した場合、成形体から剥離除去されて処理液中に存在する可塑剤を静置分離、濾過、遠心分離などによって容易に処理液から分離することができ、可塑剤や処理液の循環使用が可能となるので有利である。

【0021】例えば、底面積 50cm^2 の円筒型ビーカーに、80重量%N-2-メチルピロリドン-20重量%水混合溶液を 200cc 導入し、液温を 70°C に保持して、この溶液にステアシルを5重量%となるように添加し充分攪拌した後、30~50秒間静置するとステアシルアルコールと溶液とは完全に分離する。次いで、液温を 20°C まで冷却してステアシルアルコールを分離して、回収して得られるステアシルアルコール中のN-2-メチルピロリドン含有量および処理液中のステアシルアルコールの濃度を測定したところ、それぞれ1重量%以下および0.5重量%以下であり、十分循環再使用できることが分かる。

【0022】上記のようにして多孔化したフィルムまたはシートは、その用途により、機械的強度や通気性の向上のため、或いは、孔の微多孔化のために、常法に従い、一軸または二軸延伸或いは $100\sim 180^\circ\text{C}$ 程度で熱処理を行ってもよい。本発明によれば、通常、 10μ 以上の多孔性フィルムまたはシートを得ることができる。多孔性フィルムまたはシートの物性は使用する用途によって異なるが、例えば、バッテリー・セパレーターとして使用する場合は、平均孔径が 1μ 以下、好ましくは、 $0.01\sim 1\mu$ で、空孔率が25~80%、好ましくは、30~60%の範囲のものが好ましい。

【0023】また、本発明によれば、得られる多孔性フィルムまたはシートは機械的強度、特に、面強度、具体的には、ピン刺強度が良好である。ピン刺強度は日本農林規格告示1019号に準じて測定（使用機器：不動工業社製、レオメーターNRM-2002J、ピン径 1mm 、ピン先 0.5R 、ピン刺速度 $300\text{mm}/\text{min}$ ）した値で膜厚 25μ 当たり 150g 以上（ $\text{g}/25\mu$ と表わす）、好ましくは、 $160\sim 400\text{g}/25\mu$ のものが得られる。

【0024】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1

分子量 2×10^6 、密度 $0.935\text{g}/\text{cc}$ の直鎖状超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）パウダー19重量%と分子量 6×10^4 、密度 $0.90\text{g}/\text{cc}$ のポリプロピレン1重量%と粒状のステアシルアルコール（StOH）80重量%のドライブレンド物を押出機に供給して 200°C で混練しながら、連続的に巾 550mm 、ダイクリアランス 0.15mm のTダイより押し出し、厚さ 50μ のシートを得た。このシートを 60°C のイソプロピルアルコール浴に浸漬し、StOHを抽出した。次いで表1に示した熱処理（ 110°C ）を行い、多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。

【0026】実施例2

分子量 3×10^6 のUHMWPEパウダー19重量%と分子量 5×10^5 、密度 $0.94\text{g}/\text{cc}$ のポリエチレ

ン1重量%と粒状のStOH80重量%のドライブレンド物を押出機に供給して 180°C で混練しながら、ダイクリアランス 1mm のインフレダイを用いブローアップ比3.0で成形し 45μ のシートを得た。このシートを 60°C のイソプロピルアルコール浴でStOHを抽出し、次いで表1に示した熱処理（ 120°C ）を行い多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。

【0027】実施例3

分子量 2×10^6 のUHMWPEパウダー19重量%と分子量 3×10^4 、密度 $0.92\text{g}/\text{cc}$ の直鎖状低密度ポリエチレン1重量%と粒状のStOH80重量%のドライブレンド物を実施例1と同様の方法で、シート化、抽出し、多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。

【0028】実施例4

実施例3と同様にしてStOHを抽出したシートを 127°C で熱処理後、縦方向（押出方向）に 127°C で1.4倍に延伸した後 127°C で熱処理し、多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。

【0029】実施例5

分子量 2×10^6 のUHMWPEパウダー18重量%と分子量 4×10^4 、密度 $0.89\text{g}/\text{cc}$ のエチレン-ブチレンコポリマー2重量%と粒状のStOH80重量%のドライブレンド物を実施例2と同様の方法で、シート化し 75μ のシートを得た。このシートを実施例2と同様に抽出処理した後 124°C で熱処理を行ない縦方向に2.5倍に延伸し多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。

【0030】実施例6

分子量 1×10^6 のUHMWPEパウダー18重量%、分子量 6×10^4 で密度が $0.90\text{g}/\text{cc}$ のポリプロピレンホモポリマー1重量%、分子量 4×10^4 で密度 $0.90\text{g}/\text{cc}$ のエチレン-ブチレンコポリマー1重量%とStOH80重量%のドライブレンド物を実施例2と同様の方法でシート化、抽出した後 110°C で熱処理を行ない多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。

【0031】比較例1

分子量 2×10^6 のUHMWPEパウダー20重量%と粒状のStOH80重量%のドライブレンド物を実施例1と同様の方法で、シート化、抽出した後 127°C で熱処理を行ない、多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。

【0032】比較例2

分子量 2×10^6 のUHMWPEパウダー20wt%と粒状のStOH80wt%のドライブレンド物を実施例6と同様の方法でシート化、抽出した後、 110°C で熱処理し、多孔性シートを得た。得られた多孔性シートの物性を表1に示した。

【0033】実施例7

実施例1で得られた可塑剤を抽出する前のシートを70℃に保持された20重量%、水-80重量%、N-メチルピロリドン混合溶液に浸漬し、プロペラ翼の付いた攪拌機で単位体積当たりの攪拌所要動力が50W/m³に相当する攪拌を加えながら、1200秒間処理してシート中のステアリアルアルコールをシート中の濃度が0.5重量%となるまで除去した。次いで、表面温度110℃の加熱ピンチロールにて1秒間熱処理して膜厚28μmの多孔性シートを得た。この多孔性シートの物性を表1に示した。また処理液中のシートから除去したStOHは処理液を1分間静置する事により静置分離し、冷却

後、StOH、処理液を各々回収した。

【0034】実施例8

実施例2で得られた可塑剤を抽出する前のシートを70℃に保持された30%水-70%ジエチレングリコール混合溶液に15分間浸漬してシート中のステアリアルアルコールをシート中の濃度が0.5重量%となるまで除去した。次いで、表面温度120℃の加熱ピンチロールにて1秒間熱処理して膜厚30μmの多孔性樹脂成形体を得た。この成形体の特性を表1に示した。

【0035】

【表1】

表 1

	膜 成 形 条 件					膜 性 能				備 考
	熱処理温度 (°C)	ドラフト 率	幅方向 変形率	延伸 倍率	膜厚	引裂強度 (gf)	引裂伸び (mm)	引裂エネルギー (gf・mm)	透 気 度 [sec/100cc]	
実施例 1	110	2.5	1.0	1.0	28	180	3.4	610	700	Tダイ法
実施例 2	120	6.4	3.0	1.0	30	200	2.6	520	160	インフレ法
実施例 3	127	2.5	1.0	1.0	30	200	2.8	560	3000	Tダイ法
実施例 4	127	2.5	1.0	1.4	20	200	2.9	580	1500	Tダイ法
実施例 5	124	3.8	3.0	2.5	20	330	2.5	830	900	インフレ法
実施例 6	110	6.4	3.0	1.0	30	190	2.3	440	140	インフレ法
実施例 7	110	2.5	1.0	1.0	28	180	3.4	610	700	Tダイ法
実施例 8	120	6.4	3.0	1.0	30	200	2.5	500	160	インフレ法
比較例 1	127	2.5	1.0	1.0	29	120	2.0	220	200	Tダイ法
比較例 2	110	6.4	3.0	1.0	28	140	2.5	300	140	インフレ法

$$\cdot DR = \frac{1}{BUR} \times \frac{\rho_n}{\rho_s} \times \frac{DG}{t} \times \frac{DG}{t}$$

ρ_n : 熔融状態の密度
 ρ_s : 固体状態の密度
 t : 膜厚
 BUR : プロロー比 (Tダイの時は $BUR=1$)

・透気度は、JIS P8117に準じて測定した値 (使用機器: 東洋精器社製、B型ガーレ式デジソメーター)。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば各種の用途に用いられる

強度的に向上した多孔性フィルム又はシートが得られる。

フロントページの続き

(72) 発明者 渡辺 恭資

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72) 発明者 宇佐見 康

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内